



(19)

(11) Publication number: **01095101 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **62251065**

(51) Intl. Cl.: **C08B 11/12 C08B 11/10 C08B 11/193**

(22) Application date: **05.10.87**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **13.04.89**

(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: **DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO
LTD**

(72) Inventor: **SUZUKI MINORU
TAKAHASHI FUMINOBU**

(74) Representative:

(54) **MANUFACTURE OF HIGH-PURITY ACID-TYPE CELLULOSE DERIVATIVE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a high-purity acid-type cellulose derivative, by arranging a solution of an anionic cellulose derivative in a solvent on the cathode side of the electrodes and an ion-exchange membrane or an ultrafiltration membrane as diaphragm thereby converting the cellulose into an acid-type.

CONSTITUTION: An anionic cellulose derivative is dispersed into a solvent thereby allowing it to swell or dissolve. Thereafter it is arranged on the cathode side or, preferably, on both sides of the electrodes, and an ion-exchange membrane or an ultrafiltration membrane is arranged as diaphragm, thereby producing the

aimed cellulose derivative of an acid-type. As the applicable anionic cellulose derivative, carboxymethylcellulose, sulfoethylcellulose, carboxymethylhydroxyethylcellulose, or the like can be mentioned. As the solvent, water or a mixed solvent of water and an organic solvent, or the like can be mentioned. As the organic solvent which is used together with water, 3C or lower alcohols, lower ketones, etc., can be mentioned.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-95101

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月13日

C 08 B 11/12
11/10
11/193

6779-4C

6779-4C

6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高純度酸型セルロース誘導体の製造方法

⑯ 特 願 昭62-251065

⑰ 出 願 昭62(1987)10月5日

⑱ 発 明 者 鈴 木 實 京都府長岡京市竹ノ台2番地

⑲ 発 明 者 高 橋 文 伸 京都府京都市下京区梅小路高畑町18

⑳ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

明 細 書

1. 発明の名称

高純度酸型セルロース誘導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 高純度酸型セルロース誘導体を電気透析で製造するに際し、

アニオン性のセルロース誘導体を、溶媒に分散、懸濁または溶解させた後、電極のカソード、好ましくは両電極に、隔膜としてイオン交換膜または膜外口過膜を配し、酸型とすることを特徴とする高純度酸型セルロース誘導体の製造方法。

- (2) 溶媒が水、または水と有機溶媒の混合溶媒である特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

- (3) 有機溶媒が、炭素数3以下の低級アルコール類およびケトン類からなる群より選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第(2)項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高純度酸型セルロース誘導体の製造方法に関するものである。

(従来技術)

アニオン性のセルロース誘導体の酸型は、それ自身を出発原料として種々の金属塩型に変換することによって利用される場合が多く、特に最近ではファインケミカル分野である医薬、香料、セラミックス等への利用分野が期待されるに当たり品質上純度の高さが要求される。

実際の応用例を挙げると、アニオン性のセルロース誘導体、例えばカルボキシメチルセルロース(以下CMCという)の酸型またはカルシウム塩の場合は、医薬錠剤の崩壊剤または漂白剤、リチウム塩およびカリウム塩は電池組成物、アンモニウム塩はセラミックスバインダー、石膏熟上、蛍光体膜、火々分散剤、増粘剤または保護コロイド剤等への用途があり、他のセルロース誘導体についても各種用途への期待が大きい。

(発明が解決しようとする問題点)

従来からのアニオン性セルロース誘導体の酸型

は、通常アニオン性セルロース誘導体の金属塩型からの合成による場合が多く、しかも殆どナトリウム塩型である。

従って、これを酸型とする場合は硫酸、塩酸等の鉱酸またはカルボン酸等の有機酸を用いて酸型にする方法が一般に知られているが、残留酸の洗浄除去のため多量の稀薄酸液が派生し、その中和処理、排水処理に、多くの手数を必要とする等、設備の腐食性、公害性および経済性の問題を抱えている。

またセルロース誘導体におけるエーテル基の置換度が高くなると酸型でも水溶性となる場合が多く、例えばCMCの場合、そのDSが2以上になると水溶性となり、特公昭80-17445号公報に提案されている方法では、かかる酸型のCMCが水溶液状であるため、99%アセトン等の有機溶媒で沈澱させて繊維状として取出す方法が記載されているが、そのために発生した含水有機溶媒の残留等が不可欠で、経済的に極めて不利な要因が存在する。さらに同公報の酸を使用する方法の欠点と

しては、セルロース鎖の解重合を必然的に引き起こし、特に鉱酸類を使用した場合エステル化物の生成もある等、物性上においても好ましくない影響を与えることが挙げられる。

(問題点を解決するための手段)

本発明は高純度酸型セルロース誘導体を電気透析で製造するに際し、

アニオン性のセルロース誘導体を、溶液に分散、調整または溶解させた後、電極のカソード、好ましくは両電極に、隔膜としてイオン交換膜または限外ろ過膜を配し、酸型とすることを特徴とする高純度酸型セルロース誘導体の製造方法である。

本発明に使用するアニオン性のセルロース誘導体とは、CMC、スルホエチルセルロース(SEC)、カルボキシメチルスルホエチルセルロース(CMSEC)、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース(CMHEC)等である。

これらのセルロース誘導体は、公知の方法、例えばCMCの場合パルプ等のセルロース原料をNaOH等でマーセル化し、クロロ酢酸等によって

エーテル化して得られるものである。

他の物質についても、同様に公知の方法によって得ることができる。

本発明に使用する溶液とは水、または水と有機溶媒の混合溶媒等である。

水と併用する有機溶媒としては炭素数3以下の低級アルコール類(例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール等)、低級ケトン類(例えばアセトン等)等が挙げられる。また、その配合比率は重量で水/有機溶媒=10~99/90~1である。

本発明にかかる高純度酸型セルロース誘導体の製造方法とは、前記アニオン性のセルロース誘導体を、前記溶液に分散、調整または溶解させた後電気透析によって酸型とする方法である。

かかる電気透析とは、通常の電解装置を組み、電極として酸化還元反応が生じない様な材質、好ましくは白金を用い、カソードまたは好ましくは両電極に、隔膜を配し、電解槽中へ、前記アニオン性のセルロース誘導体を試料溶液として調整したものを投入し、金属イオンを取出し、アノードま

たはアノード隔膜に目的物とするゲル状または固形状の生成物を得るものである。好ましくは両電極に隔膜を配するとは、アノードにゲルが生成する際にゲル中に若干含まれる低分子の陰イオン成分をアノード隔膜中に取込み、より高純度のセルロースゲルをアノード隔膜裏面に生成させる目的によるものである。

また隔膜としてはイオン交換膜、限外ろ過膜等が挙げられる。

(発明の効果)

本発明の製造方法に従って得られる酸型セルロース誘導体は、

- (1) 金属イオンの含有率が0.1%以下で殆ど完全に近い酸型であり、また芒硝等の塩類が殆ど存在しない等極めて純度が高い、
- (2) 元の金属塩型に戻した場合の水溶液粘度が、最初の金属塩型の水溶液粘度と比較して殆ど低下せずセルロース鎖の重合度低下を殆ど生じない等、優れた性質を有する。

また本発明の製造方法は、従来の酸処理法と比較して低公害性であり、さらに酸を用いて酸型にする時、水溶性を示す酸型セルロース誘導体の場合でも、ゲル状または固形状として高収率で、且つ効率良く分離して取出することができる。

(実施例)

尚、実施例中「%」は重量基準である。

実施例 1.

両電極に白金板を使用した電解装置(KIKUSUI ELECTRONICS CORP.製、MODEL PAD 110-0.8、以下の実施例も同様である)を組み、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(市販品 Na-CMC; DS=0.85、25℃における2%水溶液粘度3380 mPa・s; 以下、同じく粘度値は全て25℃における値である)が4%となる様に50%アセトン水溶液に溶解した糊液850gを電解槽に入れ両電極にカチオン交換膜(旭化成製、アシプレックス-F)を配して0.85Aの電流を流した。4時間後にゲルとして180gの収量を得た。

このゲルの無水物重量は22.8gで、残存ナトリウ

ムは0.022%であった。

また、このゲルを5%NaOH水溶液に入れて、Na-CMCの2%水溶液となるように調整した糊液の粘度を測定した。

この時の粘度は3290 mPa・sであった。

実施例 2.

両電極に白金板を使用した電解装置を組み、予め調整した5%Na-CMC(DS=2.18、2%水溶液粘度1830 mPa・s)の40%2-プロパノール水溶液1867gを、両電極に膜外口過膜(東洋曹達製、UF-300PS、分画分子量30万)を配して電気透析を行なった。10分置にゲル取出しを繰返し、5時間後にゲルとして872gの収量を得た。このゲルの固形分は82.3%で、残存ナトリウムは0.045%であった。また、このゲルから2-プロパノールを除去し、5%NaOH水溶液にNa-CMCとして2%となるよう調整した糊液の粘度を測定した。

この時の粘度は1800 mPa・sであった。

実施例 3.

両電極に白金板を使用した電解装置を組み、4%

Na-CMC(DS=1.40、2%水溶液粘度5500 mPa・s)の55%メタノール水溶液3000gを、カソードにカチオン交換膜(旭化成製、アシプレックス-F)を配して電気透析を行なった。

1時間後にゲルとして937.4gの収量を得た。

このゲルの揮発分は90.1%で、残存ナトリウムは0.037%であった。

このゲルからメタノールを除去し、5%NaOH水溶液にNa-CMCとして2%となるよう調整した糊液の粘度を測定した。

この時の粘度は5370 mPa・sであった。

実施例 4.

両電極に白金板を使用した電解装置を組み、8%スルホエチルセルロースナトリウム塩(Na-SEC; DS=0.65、2%水溶液粘度1870 mPa・s)の80%メタノール水溶液4500gを、両電極に膜外口過膜(東洋曹達製、UF-300PS、分画分子量30万)を配して電気透析を行なった。2時間後にゲルとして1890gの収量を得た。このゲルの揮発分は88.0%で、残存ナトリウムは0.011%であった。

このゲルからメタノールを除去し、5%NaOH水溶液にNa-SECとして2%となるよう調整した糊液の粘度を測定した。

この時の粘度は1520 mPa・sであった。

実施例 5

両電極に白金板を使用した電解装置を組み、5%カルボキシメチルスルホエチルセルロースナトリウム塩(Na-CMSEC; SE置換度0.58、CM置換度0.53、2%水溶液粘度2230 mPa・s)の50%エタノール水溶液8600gを、両電極に膜外口過膜(東洋曹達製、UF-300PS、分画分子量30万)を配して電気透析を行なった。90分後にゲルとして3055gの収量を得た。このゲルの揮発分は87.7%で、残存ナトリウムは0.033%であった。

このゲルからエタノールを除去し、5%NaOH水溶液にNa-CMSECとして2%となるよう調整した糊液の粘度を測定した。

この時の粘度は2140 mPa・sであった。

比較例 1.

Na-CMC(DS=0.65、2%水溶液粘度3380 mPa・s)

28.0g に 17 % H_2SO_4 520g 加え、50℃ 5 時間酸型化した。過剰の酸を分離した後、水 1000g を加え脱酸処理を行ない、この操作をさらに 3 回繰り返した。この脱酸液約 3000g を NaOH で中和した。

この方法によって得られた酸型 CMC の生成量は 17.8g であり、残存ナトリウムは 0.197%、残存硫酸イオンは 0.82 % であった。

また、Na-CMC として 2 % になるよう、酸型 CMC を 5 % NaOH 水溶液に溶解・調整した調液の粘度を測定した。

この時の粘度は 2200 mPa・s であった。

比較例 2。

Na-CMC (DS=2.18、2% 水溶液粘度 1830 mPa・s) 100g に 18 % H_2SO_4 5000g 加えた。徐々に CMC が溶解を始め、2 時間で完全に溶解し、さらに 50℃ で 3 時間酸型化した。

次に 99% アセトン 20000g を加え、沈殿させた。沈殿物を分離し、さらに 95 % アセトン水溶液 3000cc で 5 回洗浄した。この方法によって得られた酸型

CMC の生成量は 55.7g であり、残存ナトリウムは 0.25 %、残存硫酸イオンは 0.81 % であった。

また Na-CMC として 2 % になるよう、酸型 CMC を 5 % NaOH 水溶液に溶解・調整した調液の粘度を測定した。

この時の粘度は 450 mPa・s であった。

これらの実施例および比較例の結果を、第 1 表に、まとめて記載する。

第 1 表

項目 例	アニオン性セルロース誘導体			酸型セルロース誘導体			
	種類	DS	粘度 [mPa・s]	収率 (%)	残存ナ トリウ ム含有 量(%)	残存硫 酸イオ ン(%)	Na塩型 の粘度 [mPa・s]
実施例 1	Na-CMC	0.85	3380	89.1	0.022	0	3280
実施例 2	Na-CMC	2.18	1830	88.0	0.045	0	1800
実施例 3	Na-CMC	1.40	5520	87.2	0.037	0	5370
実施例 4	Na-SEC	0.65	1870	85.7	0.011	0	1520
実施例 5	Na- CMSEC	CM0.53 SEC0.58	2230	84.8	0.033	0	2140
比較例 1	Na-CMC	0.65	3380	72.5	0.197	0.82	2200
比較例 2	Na-CMC	2.18	1830	85.0	0.258	0.81	450

[注] アニオン性セルロース誘導体の粘度：試料 2% 水溶液の 25℃ における粘度 [mPa・s]。

酸型セルロース誘導体の粘度：生成した酸型セルロース誘導体を元の Na 塩型にし、2 % となるように調整した水溶液の 25℃ における粘度 [mPa・s]。

CMSEC の DS：上段がカルボキシメチル基 (CM) の置換度、下段がスルホエチル基 (SE) の置換度を表す。